

D18-2017-61

T. D. Panova¹, A. Yu. Dmitriev^{2,*}, S. B. Borzakov^{2,3},
C. Hramco^{2,4}

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS
OF ARSENIC AND MERCURY IN HUMAN REMAINS
OF THE XVI–XVII CENTURIES FROM THE MOSCOW
KREMLIN NECROPOLISES BY NEUTRON ACTIVATION
ANALYSIS AT THE **IREN** FACILITY
AND THE **IBR-2** REACTOR OF **FLNP JINR**

Submitted to “Particles and Nuclei, Letters”

¹The Moscow Kremlin State Historical and Cultural Museum and Heritage Site, Moscow

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna

³Dubna State University, Dubna, Russia

⁴Institute of Chemistry of the Academy of Sciences of Moldova, Chisinau

*E-mail: dmitriev@sunse.jinr.ru, ru-day@list.ru

Панова Т. Д. и др.

D18-2017-61

Анализ содержания мышьяка и ртути в человеческих останках XVI–XVII вв. из некрополей Московского Кремля методом нейтронного активационного анализа на установке ИРЕН и реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ

В ЛНФ ОИЯИ проведен нейтронный активационный анализ (НАА) трех образцов человеческих останков XVI–XVII вв. из некрополей Московского Кремля. Образцы облучены на двух установках — источнике резонансных нейтронов ИРЕН и реакторе ИБР-2. Спектры наведенной активности облученных образцов были измерены с помощью автоматической системы измерений, созданной в ЛНФ ОИЯИ и состоящей из высокочистого германиевого детектора со спектрометрической электроникой, устройства смены образцов и управляющего программного обеспечения. Массовые доли мышьяка, ртути и некоторых других элементов были определены относительным и абсолютным методами НАА. Полученные значения подтвердили факт острого отравления ртутью первой жены царя Ивана Васильевича Грозного — царицы Анастасии Романовны. Повышенное содержание ртути выявлено в костных останках сына царя Ивана Васильевича Грозного — царевича Ивана Ивановича и князя М. В. Скопина-Шуйского. Полученные результаты дают возможность ввести в научный оборот точные значения содержания ртути, мышьяка и других элементов в образцах из захоронений русских исторических личностей второй половины XVI – начала XVII вв.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2017

Panova T. D. et al.

D18-2017-61

Qualitative and Quantitative Analysis of Arsenic and Mercury in Human Remains of the XVI–XVII Centuries from the Moscow Kremlin Necropolises by Neutron Activation Analysis at the IREN Facility and the IBR-2 Reactor of FLNP JINR

The neutron activation analysis (NAA) of three samples of human remains of the XVI–XVII centuries from the necropolises of the Moscow Kremlin has been carried out at FLNP JINR. The samples were irradiated at two facilities — at the IREN source of resonance neutrons and at the IBR-2 reactor. Spectra of induced activity of the irradiated samples were measured by using the automatic measurement system developed at FLNP JINR. This system consists of a high-purity germanium detector with spectrometric electronics, a sample changer, and a control software. Mass fractions of arsenic, mercury and other elements were calculated by relative and absolute NAA methods. The obtained values confirmed the fact of an acute mercury poisoning of the first wife of Tsar Ivan Vasilievich the Terrible — Tsarina Anastasia Romanovna. Increased mercury content was detected in the bone remains of the son of Tsar Ivan the Terrible, Tsarevich Ivan Ivanovich, and Prince M. V. Skopin-Shuisky. The obtained results allow us to introduce into scientific circulation the exact values of mass fraction of mercury, arsenic and some other elements in the samples from the graves of Russian historical figures of the second half of XVI – early XVII centuries.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2017

The death circumstances of some representatives of the Russian state highest nobility of the 15th – early 17th centuries still cause controversy among historians. This is due to the lack of accurate data in written sources or different interpretations of the information presented in these sources. Studies of burial places of the members of the Royal family of Ivan the Terrible, carried out in 1963–1964*, allowed us to obtain the data about the microelement composition of the remains of people of the Russian Middle Ages for the first time. However, the interpretation of these results, both in the 1960s and today, remains ambiguous, including the foreign historical literature [1].

In the 1990s and at the beginning of the 21st century, with the help of modern research methods, the burials of Russian Grand Duchesses and Tsarinas from the necropolis of the Ascension Cathedral of the Moscow Kremlin were studied. These studies allowed us to expand significantly the database on the microelement composition of bone tissue of people of XV–XVII centuries [2].

The main objective of this study is to check the results obtained previously by other methods of analysis (chemical, X-ray fluorescence) by the method of neutron activation analysis (recognized as primary in international analytical practice [3]). The main detectable elements are arsenic and mercury.

The samples for the study were transferred to the Frank Laboratory of Neutron Physics (FLNP) of the Joint Institute for Nuclear Research (JINR) in February 2017. Information about the names of historical figures, from whose burial places the samples were taken, was reported only after the completion of the study. Sample 1 (Fig. 1) is the rib fragment from the burial of the son of Tsar Ivan the Terrible, Tsarevich Ivan Ivanovich (died in 1581). Sample 2 (Fig. 2) is the rib fragment from the burial place of Prince Mikhail Vasilievich Skopin-Shuisky (died in 1610). Sample 3 (Fig. 3) are elements of hair of the first wife of Tsar Ivan Vasilievich the Terrible — the first Russian Tsarina Anastasia Romanovna (died in 1560).

*Expert information on the materials of the study of remains from the sarcophagus of Ivan the Terrible, his sons — Ivan and Fedor, as well as Skopin-Shuisky: In the Commission of the Ministry of Culture of the USSR on the opening of tombs in the Archangel Cathedral / State Scientific Research Institute of Forensic Medicine of the Ministry of Health of the USSR. Moscow. March 12, 1964 (in Russian).



Fig. 1. Sample 1 before cleaning



Fig. 2. Sample 2 before cleaning



Fig. 3. Sample 3 before cleaning

The samples were studied by neutron activation analysis in February–April 2017. We performed two independent experiments using the basic facilities of FLNP JINR — the IREN research facility [4,5] and the IBR-2 reactor [6].

Two sets of samples were prepared for the experiments. Working with fragments of the skeleton and the hair required different approaches.

PREPARATION OF THE BONE TISSUE FOR IRRADIATION

Rib bones have a porous internal structure, so the samples required very careful cleaning to prevent the saturation by components of the detergent. Cotton wool soaked in distilled water was used to remove rough surface contaminants

(sand, dust, etc.). Bone surface soaked with water assisted to a partial swelling of contaminations of organic nature (decay). The bone fragments were carefully wiped with cotton wool soaked in a 3% solution of sodium bicarbonate for removal of such contaminations. The bone fragments were washed with large amount of distilled water (about 0.5 l) using a laboratory polypropylene vessel for washing to remove the remains of cleaning solution from the samples surface. The bone was held on weight using stainless steel tweezers. Remains of organic compounds were removed from the surface of the samples using cotton wool soaked in 96% ethyl alcohol. All operations for removal of contaminants were performed by repeated wiping of the samples using pieces of cotton wool, soaked with the appropriate cleaning solutions, until the termination of the wool contamination.

Since the porous ends of the bones could absorb a certain amount of cleaning solutions and the removed particles of contaminations, small sections of the ends of the ribs were removed after cleaning. Figs.4 and 5 show the image of the bone tissue after cleaning.

Samples of bone tissue were dried in a drying oven during the day at temperature of 40 °C. This provided evaporation of maximum possible water quantity.

Grinding the samples to a powder was performed using a planetary mill, equipped with agate cup and balls. The grinded samples were dried for 72 h at temperature of 40 °C to constant weight.



Fig. 4. Cleaned sample 1



Fig. 5. Cleaned sample 2

PREPARATION OF HAIR FRAGMENTS FOR IRRADIATION

To remove surface contaminations, the fragments of the hair (about 3.5 g) were divided into three parts. Each part was soaked three times in 100 ml of acetone during 10 min, every two minutes the content of the cup was gently mixed. Cleaned hair was placed between two sheets of filter paper and was kept for 24 h at room temperature according to the method used in [7].

To carry out the study, the standard materials from the National Institute of Standards and Technology (USA) [8] have been irradiated together with the samples. Masses of the standards (7 pieces) and samples for irradiation at the IREN research facility were approximately 1 g. Weighed samples were packed in plastic bags. Each packed sample was placed in an individual plastic container. Masses of the standards (10 pieces) and samples for irradiation at the IBR-2 reactor were about 0.1 g. Weighed samples were packed in aluminum capsules. All capsules were placed in one aluminum container.

The hardware-software tool for automation of samples weight registration [9], created at FLNP JINR, was used for weighing.

IRRADIATION

The first set of samples and standards was irradiated at the IREN facility in March 2017 for 115.5 h. The IREN installation worked in the following mode: the maximum energy of electrons was 55 MeV, the average current was 2.4 μA . The flux densities of the thermal and resonance neutrons at the facility were determined by the cadmium difference method. Copper samples served as indicators. The flux density of the thermal neutrons was about $\Phi_{\text{th}} = 6.0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, the flux density of the resonance neutrons at 1 eV was $7.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

The second set of samples and standards was irradiated in the third channel of the IBR-2 reactor. The installation for irradiation is described in [10]. The total irradiation time was about 15 days. The flux density of the thermal neutrons was about of $5.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $\Phi_{\text{res}1} = 7.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

DATA ACQUISITION AND ANALYSIS

Gamma spectra of induced activity of samples were measured twice after irradiation using the automation system for measurement of spectra (Fig. 6) developed at FLNP JINR. This automation system includes a high-purity germanium detector with high resolution produced by Canberra, sample changer, and software [11,12]. The energy resolution of the detector is 1.8 keV for the 1173 keV line of ^{60}Co , relative efficiency is 40%.



Fig. 6. Automation system for measurement of spectra

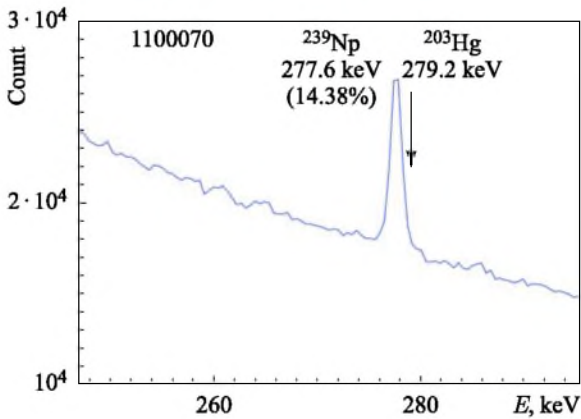


Fig. 7. The spectrum fragment of sample 1 irradiated at the IBR-2 reactor (the first measurement)

The first measurement (Fig. 7) was carried out a few hours after the end of irradiation at the IREN facility and several days after irradiation of the samples at the IBR-2 reactor (taking into account the radiation situation). The second

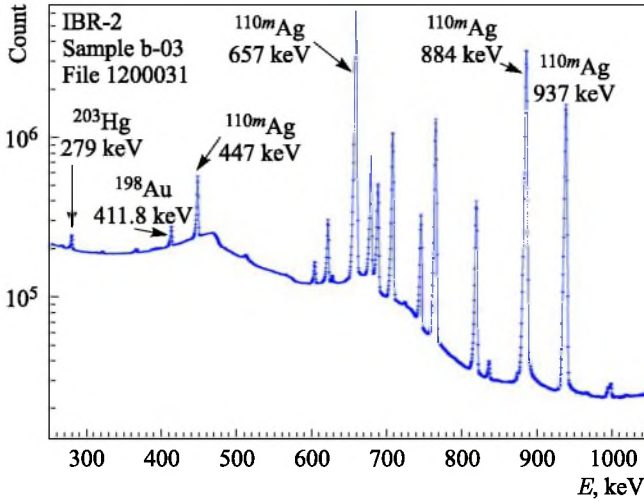


Fig. 8. The spectrum fragment of sample 3 irradiated at the IBR-2 reactor (the second measurement)

measurement (Fig. 8) was carried out about three weeks after the end of irradiation. The Genie-2000 software was used for measurements and analysis of the spectra.

Calculations of mass fraction of elements were made by two methods: the relative (using the standards, the elemental composition of which is well-known and certified) and the absolute one (based on the equation of activation) [13]. The Concentration software, created at FLNP JINR [14], was used to calculate the mass fraction of elements by relative method. Nuclear constants from [15,16] were applied. The results of the calculations are summarized in Table 1. The results of determination of mass fraction of additional elements are presented in Table 2.

Table 1. Mass fraction of arsenic and mercury in the samples

Sample number	Arsenic (As)		Mercury (Hg)	
	Mass fraction, mg/kg	Relative uncertainty, %	Mass fraction, mg/kg	Relative uncertainty, %
1	0.19	30	0.36	19.1
2	0.23	30	0.2	29.5
3	1.18	18.3	46.6	2.5

Table 2. Mass fraction of some additional elements in the samples

Sample number	Iron (Fe)		Zinc (Zn)		Silver (Ag)		Antimony (Sb)		Gold (Au)	
	Mass fraction, mg/kg	Relative uncert., %	Mass fraction, mg/kg	Relative uncert., %	Mass fraction, mg/kg	Relative %	Mass fraction, mg/kg	Relative %	Mass fraction, mg/kg	Relative uncert., %
1	1210	8	624	4	0.131	15	0.21	24	$7.5 \cdot 10^{-5}$	19
2	1373	7.3	460	4	4.8	10	< 0.1	—	$1.3 \cdot 10^{-2}$	30
3	< 1170	—	< 100	—	3460	14	2.72	16	6.4	11

ANALYSIS OF THE RESULTS

As a result of the qualitative analysis, the presence of mercury and arsenic was established in all fragments of remains from burial places of the Moscow Kremlin.

Quantitative analysis of the presence of mercury fully confirmed the acute poisoning of the first Russian Tsarina Anastasia, as the mercury content in her hair was extremely high. The young woman (she died at the age of about 27) could not accumulate such quantity of harmful substance using medieval cosmetics and medicines. The Tsarina became a victim of intrigues of the court nobility, who tried to remove representatives of the Zakharins–Koshkins family (ancestors of the Romanovs) from the royal encirclement [17].

The increased content of mercury was detected in the bone remains of Tsarevich Ivan and Prince Mikhail, that correlates with the results of chemical analysis of materials from their burials in 1964* (mass fractions of arsenic and mercury in the hair and rib bones of contemporary people from [18] are given in Table 3). However, the reasons of the admission of mercury into the organisms of these young people were different, as well as the reasons of their death.

Table 3. Mass fraction of arsenic and mercury in the scalp hair and rib bones of modern humans

Sample type	Mass fraction, mg/kg	
	Arsenic (As)	Mercury (Hg)
Hair	≤ 0.05	0.145 ± 0.009
Rib bones	< 0.1	≤ 0.008

For many years Tsarevich Ivan was treated with mercury ointments from venereal disease (syphilis) [19]. Therefore, by the age of 27 (he died at this age

*See note p. 1.

from a craniocerebral trauma) he developed the chronic poisoning of the organism with this harmful element.

Prince Mikhail Skopin-Shuisky died suddenly at the age of about 23. The death of a young healthy man and well-trained warrior was explained as poisoning by his contemporaries. Signs of poisoning were showed up suddenly at the feast and indicate an acute poisoning in the gastrointestinal form (in this case, it was possible using the combined composition of the poison — mercury and arsenic).

The obtained results of neutron activation analysis give the opportunity to introduce into scientific circulation more accurate values of the content of mercury and arsenic in samples from the burial places of Russian historical figures of the second half of the 16th – early 17th century.

Acknowledgements. The authors are grateful to employees of the IREN research facility (Chief Engineer V. G. Pyataev) and employees of the third channel of the IBR-2 reactor (Team Leader M. V. Bulavin) for cooperation, as well as T. M. Ostrovnaya for consultations in spectra analysis.

REFERENCES

1. *de Madariaga I.* Ivan the Terrible. The First Tsar of Russia. M., 2007. P. 477–494 (in Russian).
2. Necropolis of Russian Grand Duchesses and Tsarinas in the Ascension Cathedral of the Moscow Kremlin. V. 2. Burials of the XV – the Beginning of the XVI Century / Ed. T. D. Panova. M., 2015 (in Russian).
3. *Bode P., Greenberg R. R., De Nadai Fernandes E. A.* Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine Si-Traceable Values of Element Content in Complex Samples // CHIMIA. 2009. V. 63, No. 10. P. 678–680.
4. *Anan'ev V. D., Frolov A. R., Furman W. I., Gurov S. M., Kobets V. V., Kvatbekov R. P., Logachev P. V., Meshkov I. N., Pavlov V. M., Pyataev V. G., Shirkov G. D., Shvets V. A., Skarbo B. A., Soumbaev A. P., Tretiyakov I. T.* Intense Resonance Neutron Source (IREN) — New Pulsed Source for Nuclear and Applied Investigations // Part. Nucl., Lett. 2005. V. 2, No. 3(126). P. 11–18;
http://www1.jinr.ru/Pepan_letters/panl_3_2005/01_anan.pdf
5. *Belikov O. V., Belozеров A. V., Becher Yu., Bulycheva Yu., Fateev A. A., Galt A. A., Kayukov A. S., Krylov A. R., Kobetz V. V., Logachev P. V., Medvedko A. S., Meshkov I. N., Minashkin V. F., Pavlov V. M., Petrov V. A., Pyataev V. G., Rogov A. D., Sedyshhev P. V., Shabratov V. G., Shvec V. A., Shvetsov V. N., Skrypnyk A. V., Sumbaev A. P., Ufimtsev A. V., Zamrij V. N.* Physical Start-Up of the First Stage of IREN Facility // Proc. of ISINN-17. Dubna, 2010;
<http://isinn.jinr.ru/proceedings/isinn-17/pdf/Shvetsov.pdf>
6. *Dragunov Yu. G., Tretiyakov I. T., Lopatkin A. V., Romanova N. V., Lukasevich I. B., Ananiev V. D., Vinogradov A. V., Dolgikh A. V., Edunov L. V., Pepelyshev Yu. N., Rogov A. D., Shabalin E. P., Zaikin A. A., Golovnin I. S.* Modernization of the IBR-2 Pulsed Research Reactor // At. Energ. 2012. V. 113, No. 1. P. 29–34 (in Russian).

7. *Zorina D. Yu., Kozyreva M. S., Goryainova Z. I., Dmitriev A. Yu., Batsevich V. A., Frontasyeva M. V.* Neutron Activation Analysis of Hair of Children of Ongudaysky District, the Altai Republic. JINR Preprint P18-2012-110. Dubna, 2012 (in Russian); [http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110\(P18-2012-110\).pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110(P18-2012-110).pdf)
8. Standard Reference Materials. <https://www.nist.gov/srm>
9. *Dmitriev A. Yu., Dmitriev F. A.* Automation of Registration of Sample Weights for High-Volume Neutron Activation Analysis at the IBR-2 Reactor of FLNP, JINR // Proc. of ISINN-23. Dubna, 2016; [http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056\(D10-2015-56\)e.pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056(D10-2015-56)e.pdf)
10. *Shabalín E. P., Verkhoglyadov F. U., Bulavin M. V., Rogov F. D., Kulagin E. N., Kulikov S. A.* Spectrum and the Neutron Flux Density in the Irradiation Channel of Beam No. 3 of the IBR-2 Reactor // Part. Nucl., Lett. 2015. V. 12, No. 2(193). P. 505–516.
11. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Chepurchenko I. A., Frontasyeva M. V.* Automation System for Measurement of Gamma-Ray Spectra of Induced Activity for Multi-Element High Volume Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2 of the Frank Laboratory of Neutron Physics at the Joint Institute for Nuclear Research // Part. Nucl., Lett. 2014. V. 11, No. 6(190). P. 1143–1149; http://www1.jinr.ru/Pepan_Letters/panl_2014_6/06_pavl.pdf
12. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Frontasyeva M. V.* Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 309, No. 1. P. 27–38; <http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-016-4864-8>
13. *Kuznetsov R. A.* Activation Analysis. M.: Atomizdat, 1974 (in Russian).
14. *Dmitriev A. Yu., Pavlov S. S.* Automation of the Quantitative Determination of Elemental Content in Samples Using Neutron Activation Analysis on the IBR-2 Reactor at the Frank Laboratory for Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research // Phys. Part. Nucl. Lett. 2013. V. 10, No. 1(178). P. 58–64 (in Russian); http://www1.jinr.ru/Pepan_Letters/panl_2013_1/07_dmit.pdf
15. *Belanova T. S., Ignatyuk A. V., Pashchenko A. B., Plyaskin V. I.* Radioactive Capture of Neutrons: Reference Book. M.: Energoatomizdat, 1986.
16. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/radSearch.asp>
17. *Voronova N. V., Panova T. D.* The Tsarina Was Plagued by Slanders and Poisons... // Science in Russia. 1998. V. 3. P. 66–70 (in Russian).
18. *Zaichick S., Zaichick V.* The Scalp Hair as a Monitor for Trace Elements in Biomonitoring of Atmospheric Pollution // J. Environ. Health. 2011. V. 5, Nos. 1/2. P. 106–124.
19. *Buzhilova A. P.* Anthropology as a Historical Source // Proc. of the Department of Historical and Philological Sciences of the Russian Academy of Sciences. M., 2009. P. 73–80 (in Russian).

Received on September 7, 2017.

Редактор *Е. И. Крупко*

Подписано в печать 16.11.2017.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,75. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 110 экз. Заказ № 59271.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/

Д18-2017-61

Т. Д. Панова¹, А. Ю. Дмитриев^{2,*}, С. Б. Борзаков^{2,3},
К. Храдко^{2,4}

**АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА И РТУТИ
В ЧЕЛОВЕЧЕСКИХ ОСТАНКАХ XVI–XVII ВВ.
ИЗ НЕКРОПОЛЕЙ МОСКОВСКОГО КРЕМЛЯ
МЕТОДОМ НЕЙТРОННОГО АКТИВАЦИОННОГО
АНАЛИЗА НА УСТАНОВКЕ **ИРЕН**
И РЕАКТОРЕ **ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ****

Направлено в журнал «Письма в ЭЧАЯ»

¹Государственный историко-культурный музей-заповедник
«Московский Кремль», Москва

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

³Государственный университет «Дубна», Дубна, Московская обл., РФ

⁴Институт химии Академии наук Молдавии, Кишинев

*E-mail: dmitriev@sunse.jinr.ru, ru-day@list.ru

Панова Т. Д. и др.

D18-2017-61

Анализ содержания мышьяка и ртути в человеческих останках XVI–XVII вв. из некрополей Московского Кремля методом нейтронного активационного анализа на установке ИРЕН и реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ

В ЛНФ ОИЯИ проведен нейтронный активационный анализ (НАА) трех образцов человеческих останков XVI–XVII вв. из некрополей Московского Кремля. Образцы облучены на двух установках — источнике резонансных нейтронов ИРЕН и реакторе ИБР-2. Спектры наведенной активности облученных образцов были измерены с помощью автоматической системы измерений, созданной в ЛНФ ОИЯИ и состоящей из высокочистого германиевого детектора со спектрометрической электроникой, устройства смены образцов и управляющего программного обеспечения. Массовые доли мышьяка, ртути и некоторых других элементов были определены относительным и абсолютным методами НАА. Полученные значения подтвердили факт острого отравления ртутью первой жены царя Ивана Васильевича Грозного — царицы Анастасии Романовны. Повышенное содержание ртути выявлено в костных останках сына царя Ивана Васильевича Грозного — царевича Ивана Ивановича и князя М. В. Скопина-Шуйского. Полученные результаты дают возможность ввести в научный оборот точные значения содержания ртути, мышьяка и других элементов в образцах из захоронений русских исторических личностей второй половины XVI – начала XVII вв.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2017

Panova T. D. et al.

D18-2017-61

Qualitative and Quantitative Analysis of Arsenic and Mercury in Human Remains of the XVI–XVII Centuries from the Moscow Kremlin Necropolises by Neutron Activation Analysis at the IREN Facility and the IBR-2 Reactor of FLNP JINR

The neutron activation analysis (NAA) of three samples of human remains of the XVI–XVII centuries from the necropolises of the Moscow Kremlin has been carried out at FLNP JINR. The samples were irradiated at two facilities — at the IREN source of resonance neutrons and at the IBR-2 reactor. Spectra of induced activity of the irradiated samples were measured by using the automatic measurement system developed at FLNP JINR. This system consists of a high-purity germanium detector with spectrometric electronics, a sample changer, and a control software. Mass fractions of arsenic, mercury and other elements were calculated by relative and absolute NAA methods. The obtained values confirmed the fact of an acute mercury poisoning of the first wife of Tsar Ivan Vasilievich the Terrible — Tsarina Anastasia Romanovna. Increased mercury content was detected in the bone remains of the son of Tsar Ivan the Terrible, Tsarevich Ivan Ivanovich, and Prince M. V. Skopin-Shuisky. The obtained results allow us to introduce into scientific circulation the exact values of mass fraction of mercury, arsenic and some other elements in the samples from the graves of Russian historical figures of the second half of XVI – early XVII centuries.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2017

Обстоятельства смерти некоторых представителей высшей знати русского государства XV – начала XVII вв. до сих пор вызывают споры у историков. Это объясняется отсутствием точных данных в письменных источниках или разночтениями представленных в них сведений. Исследования захоронений членов царской семьи Ивана Васильевича Грозного, проведенные в 1963–1964 гг.*, впервые позволили получить данные о микроэлементном составе останков людей русского средневековья. Но интерпретация этих результатов, как в 1960-е гг., так и сегодня, остается неоднозначной, в том числе и в зарубежной исторической литературе [1].

В 1990-е гг. и в начале XXI в. в ходе изучения захоронений русских великих княгинь и цариц из некрополя Вознесенского собора Московского Кремля значительно расширилась база данных по микроэлементному составу костной ткани людей XV–XVII вв. [2] с помощью современных методов исследования.

Основной задачей предлагаемой к рассмотрению работы является проверка методом нейтронного активационного анализа (признанного эталонным в международной аналитической практике [3]) результатов, полученных в прошлые годы другими методами анализа (химическим, рентгенофлуоресцентным). Основные определяемые элементы — мышьяк и ртуть.

Образцы для изучения были переданы в Лабораторию нейтронной физики (ЛНФ) им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) в феврале 2017 г. Информация об именах исторических личностей, из захоронений которых были взяты образцы, была сообщена только после завершения исследования. Образец № 1 (рис. 1) — обломок ребра из захоронения сына царя Ивана Васильевича Грозного — царевича Ивана Ивановича (скончался в 1581 г.). Образец № 2 (рис. 2) — обломок ребра из захоронения князя Михаила Васильевича Скопина-Шуйского (скончался в 1610 г.). Образец № 3 (рис. 3) — элементы волос первой жены царя Ивана Васильевича Грозного — первой русской царицы Анастасии Романовны (скончалась в 1560 г.).

* Экспертная справка по материалам исследования останков из саркофагов Ивана Грозного, его сыновей — Ивана и Федора, а также М. В. Скопина-Шуйского: В Комиссию М-ва культуры СССР по вскрытию гробниц в Архангельском соборе / ГосНИИ судебной медицины М-ва здравоохранения СССР, Москва, 12 марта 1964 г.



Рис. 1. Образец № 1 до очистки



Рис. 2. Образец № 2 до очистки



Рис. 3. Образец № 3 до очистки

В феврале–апреле 2017 г. образцы были исследованы методом нейтронного активационного анализа. Было проведено два независимых эксперимента с использованием базовых установок ЛНФ ОИЯИ — исследовательской установки ИРЕН [4, 5] и импульсного реактора ИБР-2 [6]. Для экспериментов были подготовлены два комплекта образцов. Работа с фрагментами скелета и волос потребовала различных подходов.

ПОДГОТОВКА К ОБЛУЧЕНИЮ КОСТНОЙ ТКАНИ

Реберные кости имеют пористую внутреннюю структуру, поэтому для предотвращения насыщения составляющими моющего раствора образцы требовали чрезвычайно аккуратного очищения. Для удаления грубых поверхностных загрязнений (песок, пыль и т. д.) была использована смоченная ди-

стиллированной водой хлопковая вата. Впитанная поверхностью кости вода способствовала частичному набуханию загрязнений органического характера (тлен). Для вымывания такого типа загрязнений фрагменты костей тщательно протирали с помощью ваты, смоченной в 3%-м растворе гидрокарбоната натрия. Для удаления остатков моющего раствора с поверхности образцов фрагменты костей были промыты большим количеством дистиллированной воды (около 0,5 л) с помощью лабораторного полипропиленового сосуда для промывания. При этом кость держали на весу, используя пинцет из нержавеющей стали. Остатки органических соединений с поверхности образцов были удалены с помощью ваты, смоченной в 96%-м этиловом спирте класса «Люкс». Все операции по удалению загрязнений выполнены путем многократного протирания образцов кусочками хлопковой ваты, смоченными соответствующими моющими растворами, вплоть до прекращения загрязнения ваты.

Поскольку пористые торцы костей могли впитать некоторое количество моющих растворов, а также частицы удаляемых загрязнений, после очистки небольшие участки торцов ребер были удалены. На рис. 4 и 5 представлены образцы костной ткани после очистки.

Образцы костной ткани были просушены в сушильном шкафу в течение суток при температуре $T = 40^{\circ}\text{C}$, что обеспечило испарение максимально возможного количества воды.



Рис. 4. Очищенный образец № 1



Рис. 5. Очищенный образец № 2

Измельчение образцов до порошкообразного состояния проводилось с использованием планетарной мельницы, укомплектованной агатовыми стаканом и шарами. Измельченные образцы были просушены в течение 72 ч при температуре $T = 40^\circ\text{C}$ до постоянного веса.

ПОДГОТОВКА К ОБЛУЧЕНИЮ ФРАГМЕНТОВ ВОЛОС

Для удаления поверхностных загрязнений фрагменты волос (около 3,5 г) были разделены на три части. Каждая часть выдерживалась три раза в 100 мл ацетона класса «ХЧ» в течение 10 мин, через каждые 2 мин содержимое стакана аккуратно перемешивалось. Очищенные волосы поместили между двумя листами фильтровальной бумаги и выдержали 24 ч при комнатной температуре согласно методике, использованной в работе [7].

Для проведения исследования применялись стандартные материалы из Национального института стандартов и технологий (США) [8]. Массы стандартов (7 шт.) и образцов для облучения на исследовательской установке ИРЕН составили примерно 1 г. Взвешенные образцы были упакованы в полиэтиленовые пакеты. Каждый упакованный образец был помещен в индивидуальный полиэтиленовый контейнер. Массы стандартов (10 шт.) и образцов для облучения на реакторе ИБР-2 составили примерно 0,1 г. Взвешенные образцы были упакованы в алюминиевые капсулы. Все капсулы были помещены в один алюминиевый контейнер.

Для взвешивания использовалось аппаратно-программное средство автоматизации регистрации веса образцов [9], созданное в ЛНФ ОИЯИ.

ОБЛУЧЕНИЕ

Первый набор образцов и стандартов был подвергнут облучению на установке ИРЕН в марте 2017 г. в течение 115,5 ч. Установка ИРЕН работала в следующем режиме: максимальная энергия электронов — 55 МэВ, средний ток — 2,4 мкА. Плотности потоков тепловых и резонансных нейтронов на установке определялись методом кадмиевой разности. Индикаторами служили образцы меди. Плотность потока тепловых нейтронов составила величину порядка $\Phi_{\text{th}} = 6,0 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, плотность потока резонансных нейтронов при 1 эВ $\Phi_{\text{res } 1} = 7,6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Второй набор образцов и стандартов облучался в третьем канале реактора ИБР-2. Установка для облучения описана в работе [10]. Итоговое время облучения составило около 15 сут. Плотность потока тепловых нейтронов при облучении составляла величину порядка $5,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, плотность потока резонансных нейтронов $\Phi_{\text{res } 1} = 7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

НАБОР И АНАЛИЗ ДАННЫХ

После облучения гамма-спектры наведенной активности образцов измерялись по два раза с помощью автоматической системы измерений спектров (рис. 6), созданной в ЛНФ ОИЯИ и включающей полупроводниковый детектор из сверхчистого германия с высоким разрешением и спектрометрическую электронику фирмы Canberra, устройство смены образцов и программное обеспечение [11, 12]. Энергетическое разрешение детектора — 1,8 кэВ для линии 1173 кэВ ^{60}Co , относительная эффективность — 40 %.



Рис. 6. Автоматическая система измерения спектров

Первое измерение (рис. 7) проводилось спустя несколько часов после окончания облучения на установке ИРЕН и спустя несколько суток после облучения образцов на реакторе ИБР-2 (с учетом радиационной обстановки). Второе измерение (рис. 8) — примерно через три недели после окончания облучения. Для измерения и анализа спектров применялось программное обеспечение Genie-2000.

Расчеты массовых долей элементов были осуществлены двумя методами: относительным (с использованием стандартов, элементный состав которых известен и сертифицирован) и абсолютным (на основе уравнения актива-

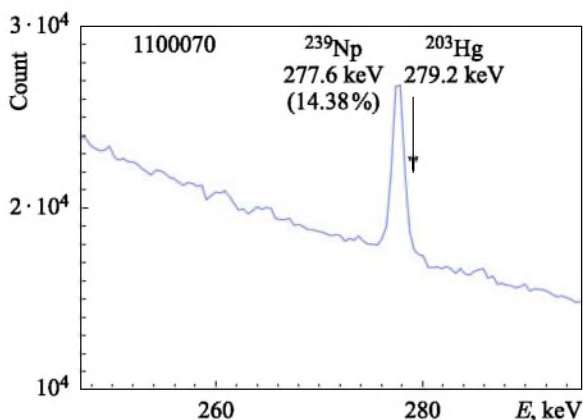


Рис. 7. Фрагмент спектра образца № 1, облученного на реакторе ИБР-2 (первое измерение)

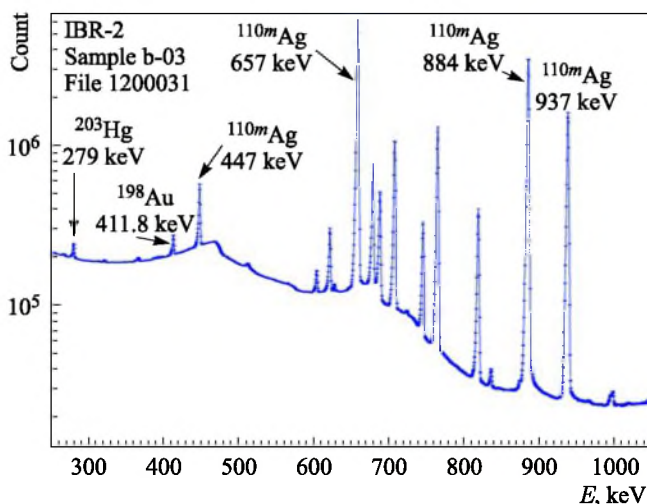


Рис. 8. Фрагмент спектра образца № 3, облученного на реакторе ИБР-2 (второе измерение)

ции) [13]. Для расчета массовых долей элементов относительным методом использовалась программа «Концентрация» [14], созданная в ЛНФ ОИЯИ. Применялись ядерные константы из работ [15,16]. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Результаты определения массовых долей дополнительных элементов представлены в табл. 2.

Таблица 1. Массовые доли мышьяка и ртути в исследуемых образцах

№ образца	Мышьяк (As)		Ртуть (Hg)	
	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %
1	0,19	30	0,36	19,1
2	0,23	30	0,2	29,5
3	1,18	18,3	46,6	2,5

Таблица 2. Массовые доли дополнительных элементов в исследуемых образцах

№ обр.	Железо (Fe)		Цинк (Zn)		Серебро (Ag)		Сурьма (Sb)		Золото (Au)	
	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %	Масс. доля, мг/кг	Отн. погр., %
1	1210	8	624	4	0,131	15	0,21	24	$7,5 \cdot 10^{-5}$	19
2	1373	7,3	460	4	4,8	10	< 0,1	—	$1,3 \cdot 10^{-2}$	30
3	< 1170	—	< 100	—	3460	14	2,72	16	6,4	11

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате качественного анализа было установлено наличие ртути и мышьяка во всех фрагментах останков из захоронений Московского Кремля. Количественный анализ наличия ртути полностью подтвердил факт острого отравления первой русской царицы Анастасии, так как содержание ртути в ее волосах оказалось чрезвычайно высоким. В организме молодой женщины (она умерла в возрасте около 27 лет) не могло накопиться такое количество вредного вещества при использовании средневековых косметики и лекарств. Царица стала жертвой интриг придворной знати, пытавшейся удалить предшественников рода Захарьиных-Кошкиных (предков Романовых) из царского окружения [17].

Повышенное содержание ртути было выявлено в костных останках царевича Ивана и князя Михаила, что коррелирует с результатами химического анализа материалов из их захоронений 1964 г.* (массовые доли мышьяка и ртути в волосах и реберных костях современных людей из работы [18] приведены в табл. 3). Но причины поступления ртути в организмы этих молодых людей были разными, как и причины их смерти.

Царевич Иван долгие годы лечился ртутными мазями от венерического заболевания (сифилиса) [19], поэтому к 27 годам (он погиб в этом возрасте

*См. прим. на с. 1.

Таблица 3. Массовые доли мышьяка и ртути в волосах головы и реберных костях современных людей

Тип образца	Масс. доля, мг/кг	
	Мышьяк (As)	Ртуть (Hg)
Волосы	$\leq 0,05$	$0,145 \pm 0,009$
Реберные кости	$< 0,1$	$\leq 0,008$

от черепно-мозговой травмы) у него сформировалось хроническое отравление организма этим вредным элементом.

Князь Михаил Скопин скоропостижно скончался в возрасте около 23 лет. Смерть молодого здорового человека и хорошо тренированного воина современники объясняли отравлением, которое неожиданно проявилось на пиру в желудочно-кишечной форме (в данном случае возможно использование комбинированного по составу яда — из соединений ртути и мышьяка).

Полученные результаты нейтронного активационного анализа дают возможность ввести в научный оборот более точные значения содержания ртути и мышьяка в образцах из захоронений русских исторических личностей второй половины XVI — начала XVII в.

Благодарности. Авторы благодарят сотрудников установки ИРЕН ЛНФ ОИЯИ (главный инженер В. Г. Пятаев) и сотрудников третьего канала реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (руководитель группы М. В. Булавин) за сотрудничество, а также Т. М. Островную (ЛНФ ОИЯИ) за консультации по вопросам анализа спектральных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. *de Madariaga И.* Иван Грозный. Первый русский царь. М., 2007. С. 477–494.
2. Некрополь русских великих княгинь и цариц в Вознесенском соборе Московского Кремля. Т. 2. Погребения XV – начала XVI в. / Под ред. Т. Д. Пановой. М., 2015.
3. *Bode P., Greenberg R. R., De Nadai Fernandes E. A.* Neutron Activation Analysis: A Primary (Ratio) Method to Determine Si-Traceable Values of Element Content in Complex Samples // CHIMIA. 2009. V. 63, No. 10. P. 678–680.
4. *Anan'ev V. D., Frolov A. R., Furman W. I., Gurov S. M., Kobets V. V., Kvatbekov R. P., Logachev P. V., Meshkov I. N., Pavlov V. M., Pyataev V. G., Shirkov G. D., Shvets V. A., Skarbo B. A., Soumbaev A. P., Tretiyakov I. T.* Intense Resonance Neutron Source (IREN) — New Pulsed Source for Nuclear and Applied Investigations // Part. Nucl., Lett. 2005. V. 2, No. 3(126). P. 11–18;
http://www1.jinr.ru/Pepan.Letters/panl3_2005/01_anan.pdf

5. *Belikov O. V., Belozеров A. V., Becher Yu., Bulycheva Yu., Fateev A. A., Galt A. A., Kayukov A. S., Krylov A. R., Kobetz V. V., Logachev P. V., Medvedko A. S., Meshkov I. N., Minashkin V. F., Pavlov V. M., Petrov V. A., Pyataev V. G., Rogov A. D., Sedyshev P. V., Shabratov V. G., Shvec V. A., Shvetsov V. N., Skrypnik A. V., Sumbaev A. P., Ufimtsev A. V., Zamrij V. N.* Physical Start-Up of the First Stage of IREN Facility // Proc. of ISINN-17. Dubna, 2010; <http://isinn.jinr.ru/proceedings/isinn-17/pdf/Shvetsov.pdf>
6. *Драгунов Ю. Г., Третьяков И. Т., Лопаткин А. В., Романова Н. В., Лукасевич И. Б., Ананьев В. Д., Виноградов А. В., Долгих А. В., Едунов Л. В., Пепельшиев Ю. Н., Рогов А. Д., Шабалин Е. П., Заикин А. А., Головин И. С.* Модернизация импульсного исследовательского реактора ИБР-2 // АЭ. 2012. Т. 113, вып. 1. С. 29–34.
7. *Зорина Д. Ю., Козырева М. С., Горляйнова З. И., Дмитриев А. Ю., Бацевич В. А., Фронтасьева М. В.* Нейтронный активационный анализ волос детей Онгудайского района Республики Алтай. Препринт ОИЯИ P18-2012-110. Дубна, 2012; [http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110\(P18-2012-110\).pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2012/110(P18-2012-110).pdf)
8. Standard Reference Materials. <https://www.nist.gov/srm>
9. *Dmitriev A. Yu., Dmitriev F. A.* Automation of Registration of Sample Weights for High-Volume Neutron Activation Analysis at the IBR-2 Reactor of FLNP, JINR // Proc. of ISINN-23. Dubna, 2016; [http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056\(D10-2015-56\)e.pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2015/056(D10-2015-56)e.pdf)
10. *Шабалин Е. П., Верхоглядов Ф. У., Булавин М. В., Рогов Ф. Д., Кулагин Е. Н., Куликов С. А.* Спектр и плотность потока нейтронов в облучательном канале пучка № 3 реактора ИБР-2 // Письма в ЭЧАЯ. 2015. Т. 12, № 2(193). С. 505–516.
11. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Chepurchenko I. A., Frontasyeva M. V.* Automation System for Measurement of Gamma-Ray Spectra of Induced Activity for Multi-Element High Volume Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2 of Frank Laboratory of Neutron Physics at the Joint Institute for Nuclear Research // Part. Nucl., Lett. 2014. V. 11, No. 6(190). P. 1143–1149; http://www1.jinr.ru/Peperan_letters/panl_2014_6/06_pav1.pdf
12. *Pavlov S. S., Dmitriev A. Yu., Frontasyeva M. V.* Automation System for Neutron Activation Analysis at the Reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. V. 309, No. 1. P. 27–38; <http://link.springer.com/article/10.1007/s10967-016-4864-8>
13. *Кузнецов Р. А.* Активационный анализ. М.: Атомиздат, 1974.
14. *Дмитриев А. Ю., Павлов С. С.* Автоматизация количественного определения содержания элементов в образцах методом нейтронного активационного анализа на реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ // Письма в ЭЧАЯ. 2013. Т. 10, № 1(178). С. 58–64; http://www1.jinr.ru/Peperan_letters/panl_2013_1/07_dmit.pdf
15. *Беланова Т. С., Игнатюк А. В., Пащенко А. Б., Пляскин В. И.* Радиационный захват нейтронов: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1986.
16. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/radSearch.asp>

17. *Воронова Н. В., Панова Т. Д.* Наветом и отравами царицу изведоша... // Наука в России. 1998. № 3. С. 66–70.
18. *Zaichick S., Zaichick V.* The Scalp Hair as a Monitor for Trace Elements in Biomonitoring of Atmospheric Pollution // J. Environment and Health. 2011. V. 5, Nos. 1/2. P. 106–124.
19. *Бужилова А. П.* Антропология как исторический источник // Тр. Отд-ния ист.-филол. наук РАН. М., 2009. С. 73–80.

Получено 7 сентября 2017 г.

Редактор *Е. В. Григорьева*

Подписано в печать 16.11.2017.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 0,98. Тираж 135 экз. Заказ № 59270.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/